

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3739332 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 39 332.4  
㉔ Anmeldetag: 20. 11. 87  
㉕ Offenlegungstag: 1. 6. 89

㉙ Int. Cl. 4:  
**B 05 D 7/24**

B 05 D 1/36  
B 05 D 3/10  
C 09 D 3/72  
C 09 D 7/12  
C 09 D 3/52  
C 09 D 3/66  
C 09 D 3/81  
C 09 D 5/10  
C 09 D 5/02  
// C 09 D 17/00, 7/02

**DE 3739332 A1**

㉙ Anmelder:

BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

㉚ Erfinder:

Müller, Bodo, Dipl.-Chem. Dr., 8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzugs und wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebracht, aus der im zweiten Verfahrensschritt ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird. Auf dieser Basisschicht wird anschließend eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und dann werden beide Schichten zusammen eingebrannt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wasserverdünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten Wasser, ggf. organische Lösemittel, ein oder mehrere wasserverdünnbare Bindemittel, Aluminiumplättchen, ggf. Farbpigmente, ein Verdickungsmittel und als erfindungswesentlichen Bestandteil 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% - jeweils bezogen auf den Gesamtfestkörper der Basisbeschichtungszusammensetzung - eines Komplexbildners für  $Al^{3+}$ -Ionen.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Basisbeschichtungszusammensetzungen der obengenannten Art zur Herstellung der Basisschicht von Zweischichtlackierungen des Basecoat/Clearcoat-Typs.

**DE 3739332 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei welchem

- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, wobei diese Basisbeschichtungszusammensetzung Wasser, ggf. organische Lösemittel, ein wasserverdünnbares Bindemittel, Aluminiumplättchen, ggf. Farbpigmente, ein Verdickungsmittel und weitere Additive enthält,
- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

Insbesondere bei der Automobillackierung, aber auch in anderen Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren, übereinander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt nach dem sogenannten "Basecoat/Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, d. h. es wird ein pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (Naß-in-Naß-Verfahren) mit Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt.

Besonders große Bedeutung hat das "Basecoat/Clearcoat"-Verfahren bei der Applikation von Automobilmetalleffektlacken erlangt.

Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben dazu geführt, daß versucht wurde, bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

Die Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung dieser Basisschichten müssen nach dem heute üblichen rationellen "Naß-in-Naß"-Verfahren verarbeitbar sein, d. h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt mit einer transparenten Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen und "strike-in"-Phänomene zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Basisschichten von Metalleffektlacken des Basecoat/Clearcoat-Typs müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein im "Naß-in-Naß"-Verfahren verarbeitbarer Metalleffektbasislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metallpigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

Aus der DE-OS 35 45 618 ist ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bekannt. Nach dem in der DE-OS 35 45 618 beschriebenen Verfahren können Zweischichtlackierungen des Basecoat/Clearcoat-Typs, insbesondere Zweischichtmetalleffektlackie-

rungen, erhalten werden, die ausgezeichnete Eigenschaften haben.

Das in der DE-OS 35 45 618 offenbarte Verfahren hat aber den Nachteil, daß die dort eingesetzten wasserverdünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzungen eine mangelnde Ringleitungsstabilität aufweisen und nach relativ kurzer Lagerzeit Farbtonverschiebungen und unerwünschte Viskositätsänderungen zeigen.

Auch in der US 45 58 090 ist ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 beschrieben. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß die dort eingesetzten Überzugsmittel für eine praktische Verwendung vor allem in Serienlackierprozessen ungeeignet sind, weil die schnell trocknenden Überzugsmittel in den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten (z. B. Lackspritzpistole; automatische, elektrostatische unterstützte Hochrotationsanlagen, usw.) so gut haften, daß sie nur unter großen Schwierigkeiten wieder entfernt werden können. Dadurch ist ein vor allem in der Automobilserienlackierung sehr oft schnell durchzuführender Wechsel der applizierten Lacksysteme (z. B. Farbtonwechsel) nicht möglich.

Aus der DE-OS 23 49 961 sind Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von Dispersionen von Additionspolymeren, wie z. B. Acrylatpolymeren, in organischen Flüssigkeiten bekannt. Bei diesen Dispersionen treten bei gewissen Pigmenten Ausflockungsschwierigkeiten auf, die durch Zugabe eines Organoaluminiumkomplexes, der durch Umsetzung eines Aluminiumalkoxids mit einem  $\beta$ -Ketocarbonsäureester erhalten worden ist, verringert oder beseitigt werden können. Ein Zusatz derartiger Organoaluminiumkomplexe in die wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung kann allerdings nicht die oben aufgeführten Schwierigkeiten bei dem Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 beseitigen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung eines neuen Verfahrens gemäß Oberbegriff des ersten Patentanspruchs. Insbesondere sollen die oben dargelegten Probleme des Standes der Technik überwunden bzw. vermindert werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren gemäß Oberbegriff des ersten Patentanspruchs gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfestkörper der Basisbeschichtungszusammensetzung, eines Komplexbildners für  $Al^{3+}$ -Ionen enthält.

Die mit der Erfindung erreichten überraschenden Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzungen verbesserte Ringleitungsstabilität und eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen.

Die ausgehärteten Filme weisen sehr gute mechanische Eigenschaften und eine sehr gute Witterungsbeständigkeit auf. Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke mit niedrigem Festkörpergehalt (15 bis 20 Gew.-%) appliziert werden. Je niedriger der Festkörper, desto effektstärker ist der erhaltene Metalleffekt.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Applikation einer wasserverdünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzung.

Im folgenden sollen die Herstellung und die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäß eingesetzten Basis-

beschichtungszusammensetzungen näher erläutert werden.

#### Flüssige Verdünnungsmittel

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten als flüssiges Verdünnungsmittel Wasser, das ggf. auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann. Der Anteil an organischen Lösungsmitteln wird so gering wie möglich gehalten.

Als Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester, Ketone und Amine, wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglykol, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

#### Wasserverdünnbares Bindemittel

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen können im Prinzip alle für den in Rede stehenden Zweck geeigneten wasserverdünnbaren Bindemittel enthalten.

Als Beispiele für brauchbare wasserverdünnbare Bindemittel seien wasserverdünnbare Polyacrylate, wasserverdünnbare Polyester, wasserverdünnbare Polyether, wasserverdünnbare Melamin- und Harnstoffharze und wasserverdünnbare Polyurethanharze genannt (vgl. EP-A 158 099).

Bevorzugt werden Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt, die wasserverdünnbare Polyurethanharze als Bindemittel enthalten.

Besonders bevorzugte Basisbeschichtungszusammensetzungen werden erhalten, wenn die in der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 35 45 618 offenbarten Bindemittel eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um Polyurethanharze, die eine Säurezahl von 5 bis 70 aufweisen und die herstellbar sein, indem aus

(I) Polyether- und/oder Polyesterpolyolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 (Zahlenmittel),

(II) Diisocyanaten und

(III) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (III) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist,

ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt wird, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol (IV), vorzugsweise Triol, umgesetzt werden.

Die Herstellung des aus den Komponenten (I), (II) und (III) aufgebauten endständigen Isocyanatgruppen aufweisenden Zwischenproduktes und die Umsetzung dieses Zwischenproduktes mit dem Polyol erfolgt nach gut bekannten Verfahren der Polyurethanchemie (vgl. z. B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. G. Oertel, Carl Hanser Verlag München-Wien 1983). Die Umsetzungen werden bevorzugt in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanatgruppen inert und mit Wasser mischbar sind. Be-

sonders gut geeignete Lösungsmittel sind Aceton und Methylethylketon. Die Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen kann vor, während oder nach der Synthese des Polyurethanharzes erfolgen.

Als Komponente (I) können prinzipiell alle bei der Herstellung von Bindemitteln auf Polyurethanbasis gebräuchlichen Polyether- und/oder Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 (Zahlenmittel) eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polyether- und/oder Polyesterdiole eingesetzt.

Als Beispiele für Polyetherpolyole seien Polyoxyalkylenpolyole, insbesondere Poly(oxypropylen)glykole mit einem Molekulargewicht von 300 bis 3000 (Zahlenmittel) genannt.

Die als Komponente (I) verwendbaren Polyesterpolyole können nach allgemein bekannten Methoden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihrer Anhydride mit organischen Diolen hergestellt werden. Dabei können auch Säure- und/oder Hydroxylkomponenten mitverwendet werden, deren Funktionalität größer als 2 ist.

Es können auch Polyesterdiole, die sich von Lactonen ableiten, als Komponente (I) verwendet werden. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch Umsetzung von  $\epsilon$ -Caprolacton mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 31 69 945 beschrieben.

Ganz besonders bevorzugte Polyurethanharzbindemittel werden erhalten, wenn als Komponente (I) Polyesterpolyole eingesetzt werden, deren Säurekomponente zumindest zum Teil aus dimeren Fettsäuren besteht. Solche Bindemittel sind in der US-PS 44 23 179 beschrieben.

Als Komponente (II) können für die Herstellung der Polyurethandispersion beliebige organische Diisocyanate eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind Trimethyldiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Pentamethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Propyldiisocyanat, Ethylethyldiisocyanat, 2,3-Dimethylethyldiisocyanat, 1-Methyltrimethyldiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, 1,2-Cyclohexyldiisocyanat, 1,3-Phenyldiisocyanat, 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-Toluyldiisocyanat, 4,4'-Biphenyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, 1,4-Naphthyldiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Die als Komponente (III) eingesetzten Verbindungen enthalten als mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen vorzugsweise Hydroxylgruppen. Es können auch aminogruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Solche Verbindungen können aber einen negativen Einfluß auf die Applikationseigenschaften der Beschichtungszusammensetzungen haben. Art und Menge von ggf. einzusetzenden aminogruppenhaltigen Verbindungen sind vom Durchschnittsfachmann durch einfach durchzuführende Routineuntersuchungen zu ermitteln.

Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulphonsäuregruppen in Betracht.

Als Beispiele für Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten, seien Dihydroxypropionsäure, Dimethylpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure oder Dihydroxybenzoesäure genannt.

Zur Neutralisation der anionsichen Gruppen werden vorzugsweise tertiäre Amine verwendet, die keine mit Isocyanatgruppen reagierenden Gruppen aufweisen. Beispiele sind Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, N-Ethylmorpholin, Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen.

Als Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, jedoch frei von zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind, können beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.

Die Umsetzung des aus (I), (II) und (III) gebildeten isocyanatgruppenhaltigen Zwischenproduktes mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol (IV) wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen und ggf. auch zu Verzweigungen der Bindemittelmoleküle kommt. Bei dieser Umsetzung muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine vernetzten Produkte erhalten werden (vgl. z. B. US-PS 44 23 179).

Als Beispiele für mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltende Polyole (IV) seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesocerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt.

Das aus den Komponenten (I), (II), (III) und (IV) erhaltene Produkt kann nach Neutralisierung der zur Anionenbildung befähigten Gruppen in eine wäßrige Phase überführt werden. Die so erhaltene Bindemitteldispersion kann dann in die erfindungsgemäß verwendeten, wasserverdünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzungen inkorporiert werden.

Ganz besonders bevorzugte wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammensetzungen werden erhalten, wenn die in der US-PS 44 23 179 offenbarten wasserverdünnbaren Polyurethane als Bindemittel eingesetzt werden.

In vielen Fällen ist es wünschenswert, die Eigenschaften der erhaltenen Überzüge durch Mitverwendung weiterer Bindemittelsysteme gezielt zu verbessern.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, Polyurethanharze enthaltenden Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorteilhafterweise als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Anteil des wasserverdünnbaren Polyurethanharzes.

Wasserverdünnbare Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um veretherter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt — abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll, — von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol veretherter Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherter Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation wasserlöslich und können in den erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten sein.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere wasserlösliche oder wasserdispersierbare Aminoharze wie z. B. Harnstoffharze eingesetzt werden.

Wenn die Basisbeschichtungszusammensetzung ein Melaminharz enthält, kann sie vorteilhafterweise zusätzlich als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyester-/ Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und das Gewichtsverhältnis Melaminharz plus Polyester und/oder Polyacrylatharz zu Polyurethanharz 4 : 1 bis 1 : 4, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3, beträgt.

Als wasserverdünnbare Polyesterharze werden vorzugsweise Hydroxylgruppen tragende Polyesterharze eingesetzt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze enthalten als solubilisierende Gruppen vorzugsweise Carboxylatgruppen.

Wasserverdünnbare Polyesterharze der oben beschriebenen Art sind an sich bekannt und können durch Umsetzung von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden hergestellt werden.

Bevorzugt werden Polyesterharze mit einer mittleren Funktionalität pro Molekül von 2,5 bis 10 und mit einem mittleren Kondensationsgrad pro Molekül von 10 bis 25 eingesetzt. Der Kondensationsgrad gibt die Summe der Monomerbausteine in der Kette des Polymermoleküls an.

Die eingesetzten Polyesterharze weisen bevorzugt eine Säurezahl von höchstens 30 und eine Hydroxylzahl von höchstens 150 auf.

Für die Synthese der Polyesterharze bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z. B. Anhydride oder Ester), z. B. Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Fumarsäure und Maleinsäure. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente. Die Polyesterharze sollen nicht mehr als 20 Mol.-%, bezogen auf die einkondensierten Polycarbonsäurereste, Fumar- und Maleinsäurereste enthalten.

Für die Synthese der Polyesterharze bevorzugte Polyole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, und 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, an nicht-aromatische C-Atome gebundene OH-Gruppen pro Molekül, z. B. Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit zwei C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylol-ethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit; kettenabbrechende einwertige Alkohole mit 1 bis 8 Koh-

lenstoffatomen wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, Hydroxypivalinsäure. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyesterharze können auch mit Monocarbonsäure und Monoalkoholen modifiziert sein.

Als Beispiele für Monocarbonsäuren werden Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure und Abietinsäure genannt.

Als Beispiele für Monoalkohole werden Methanol, Propanol, Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol und Benzylalkohol genannt.

Es ist auch möglich, bis zu 25% der Esterbindungen durch Urethanbindungen zu ersetzen.

Bevorzugte Polyacrylatharze erhält man durch Copolymerisation von Vinyl- bzw. Vinylidenmonomeren, wie z. B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- bzw. iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat und ggf. Mischungen derselben; Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat; Trimethylolpropanmono(meth)acrylat, Pentaerythritmono(meth)acrylat und deren Ester mit Fettsäuren, Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente; Acrylnitril, (Meth-)Acrylsäureamid, Vinylester von Alkanonocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Mischungen der genannten Monomeren, N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid.

Bevorzugte Monomere sind Styrol und (Meth-)Acrylsäurealkylester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, das Veresterungsprodukt aus Fettsäure und Hydroxyalkylacrylaten und deren Mischungen.

Als wasserverdünnbare Polyether werden bevorzugt lineare oder verzweigte hydroxylgruppenhaltige Polyether eingesetzt. Als Beispiele seien Poly(oxypropylen)glykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 1000, bevorzugt von 600 bis 900, genannt.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, wasserverdünnbare Bindemittelbestandteile.

#### Pigmente

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten Aluminiumplättchenpigmente.

Die Aluminiumplättchenpigmente können auch zusammen mit Farbpigmenten eingesetzt werden. In diesem Fall werden Art und Menge der Farbpigmente so gewählt, daß der erwünschte Metalleffekt nicht unterdrückt wird.

Es können auch mit Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen (z. B. Mica) als Effektpigmente in Kombination mit Aluminiumplättchenpigmenten eingesetzt

werden.

Der Pigmentgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen beträgt — bezogen auf den Gesamtbindemittelfestkörper — bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 18 Gew.-%.

#### Verdickungsmittel

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-festkörper, Schichtsilikate als Verdickungsmittel.

Schichtsilikate, die als Verdickungsmittel für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendbar sind, sind dem Fachmann gut bekannt (vgl. z. B. H. Kittel, Lehrbuch der Beschichtungen, Bd. II, Seite 340, und Bd. III, Seiten 272—274; Verlag W. A. Colomb 1974, 1976). Es handelt sich hierbei vor allem um Aluminium-Magnesium-Silikatverbindungen vom Typ Montmorillonit, z. B. Attapulgit, Bentonit oder Hectorit. Hectorit wird oft mit der ungefähren Summenformel  $\text{Na}_{0,67}(\text{Mg}, \text{Li})_6 \text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ , wobei Li und F auch fehlen können, beschrieben.

Erfindungsgemäß können sowohl natürliche als auch synthetisch hergestellte Schichtsilikate eingesetzt werden. Vorzugsweise werden synthetisch hergestellte Natrium-Magnesium- bzw. Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs eingesetzt.

Selbstverständlich sind auch modifizierte, z. B. mit Schutzkolloiden bzw. Peptisatoren modifizierte Schichtsilikate, sowie Mischungen unterschiedlicher Schichtsilikate einsetzbar.

#### Additive

Es ist erfindungswesentlich, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, eines für  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen geeigneten Komplexbildners wie z. B. Kronenether, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Triethanolamin (TEOLA) enthalten. Bevorzugt werden Ethylendiamintetraessigsäure und Triethanolamin eingesetzt. Triethanolamin wird ganz besonders bevorzugt eingesetzt, da durch den Zusatz von Triethanolamin die Erhöhung der Ringleitungs- und Lagerstabilität am größten ist.

Es ist bekannt (vgl. z. B. M. E. Woods, Mod. Paint Coat. 65, No. 9 (1975), 21), wäßrigen Kunstharzsystemen Amine zur Neutralisation der Carboxylgruppen der Polymeren zuzusetzen. Ein entscheidender Faktor bei der Auswahl geeigneter Amine ist das Verhalten der jeweiligen Amine beim Trocknen der Beschichtungsmittel. Da Amine im ausgehärteten Film die Wasserbeständigkeit herabsetzen, wird ein möglichst niedriger Restamingehalt im ausgehärteten Film angestrebt (vgl. P. Kamarchik, J. Coat. Technol. 52, No. 669 (1980), Seiten 41 ff.).

Aus der Veröffentlichung einer Untersuchung über die Aminabgabe beim Trocknen verschiedener Kunstharzlösungen (vgl. P. Kamarchik, J. Coat. Technol. 52, No. 669 (1980), Seiten 41 ff.) ist nun bekannt, daß die Flüchtigkeit und damit der Siedepunkt der Amine der entscheidende Faktor für die Aminabgaberate beim Trocknen der Kunstharzfilme ist. Da Triethanolamin mit einem Siedepunkt von  $360^\circ\text{C}$  nur sehr schwer flüchtig ist, ist es überraschend, daß trotz Zusatz von Triethanolamin zu den wasserverdünnbaren Basisbeschich-

tungszusammensetzungen ausgehärtete Filme mit sehr guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Ethylendiamintetraessigsäure kommt in den erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen als wäßrige Lösung des Aminsalzes zum Einsatz, wobei der pH-Wert der EDTA-Salzlösung auf den pH-Wert der Basisbeschichtungszusammensetzung abgestimmt sein muß.

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch weitere übliche Zusätze wie Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen enthalten.

Geeignete Füllstoffe sind z. B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern, organische Fasern und dergleichen.

Die Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzungen wird folgendermaßen durchgeführt:

Entfällt die Basisbeschichtungszusammensetzung als wasserverdünnbares Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz, so wird zunächst aus den obengenannten Komponenten (I), (II), (III) und (IV) eine feinteilige wäßrige Polyurethandispersion hergestellt. Die Umsetzung der Komponenten miteinander erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (s. o.). Hierbei werden zunächst das Polyether- oder Polyesterdiol, das Diisocyanat und die gegenüber Isocyanatgruppen bifunktionellen Komponenten (III) in organischen Lösungsmitteln miteinander umgesetzt, nachdem zuvor die zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (III) mit einem tertiären Amin neutralisiert worden sind. Bei der Umsetzung können zunächst die Komponenten (I) und (II) miteinander zur Reaktion gebracht und danach die weitere Umsetzung mit (III) durchgeführt werden, oder es können die genannten Komponenten gleichzeitig eingesetzt werden. Hierauf wird das erhaltene Produkt in eine zumindest überwiegend wäßrige Phase überführt und die Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenen Polyol (IV), vorzugsweise Triol, durchgeführt. Danach wird der pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion auf einen Wert zwischen 6 und 9 eingestellt.

Bei Verwendung anderer, wasserverdünnbarer Bindemittel für die Basisbeschichtungszusammensetzung wird ebenfalls zunächst eine wäßrige Dispersion des jeweiligen Harzes hergestellt.

In diese Bindemitteldispersion werden nun die übrigen Bestandteile wie z. B. zusätzliche Bindemittel, Aluminiumplättchenpigmente, ggf. Farbpigmente, organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel und andere Hilfsstoffe sowie als erfindungswesentlicher Bestandteil ein Komplexbildner für  $Al^{3+}$ -Ionen durch Dispergieren beispielsweise mittels eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet. Der Komplexbildner kann dabei direkt zugegeben werden; es ist aber auch möglich, ihn in andere Bestandteile, wie z. B. in die Pigmentpaste, einzuarbeiten und ihn so zusammen mit diesem Bestandteil zuzusetzen. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontrolliert und ggf. auf einen Wert von 6 bis 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,5, durch Zugabe eines Amins, wie z. B. Triethylamin, Dimethylethanolamin und N-Ethylmorpholin, eingestellt. Weiterhin werden der Festkörpergehalt und die Viskosität auf den jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßte Werte eingestellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der

Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-% auf. Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

Wird Triethanolamin als Komplexbildner eingesetzt, so ist die Menge des Amins, das der Basisbeschichtungszusammensetzung zum Einstellen des pH-Wertes zugesetzt wird, natürlich entsprechend der zugeführten Triethanolamin-Menge zu verringern.

Beim Einsatz von Triethanolamin als Komplexbildner wird bevorzugt soviel Triethanolamin bei der Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzung zugegeben, daß der pH-Wert ohne Zugabe eines anderen Amins Werte zwischen 6 und 9, bevorzugt 7,0 bis 8,5, aufweist. Bei der pH-Wert-Einstellung der Polyurethandispersion muß aber auch in diesem Fall ein Amin verwendet werden, daß keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen aufweist, z. B. Triethylamin (vgl. Seite 8 dieser Anmeldung).

Nach Applikation der Basisbeschichtungszusammensetzungen wird nach einer kurzen Abluftzeit ohne Einbrennschritt mit einer geeigneten transparenten Deckschichtzusammensetzung überlackiert. Es können konventionelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke aufgebracht werden.

Schließlich wird die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt.

Die Erfindung betrifft auch wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die zur Herstellung der Basisschicht von Zweischichtlackierungen des Basecoat/Clearcoat-Typs geeignet sind und die Wasser, ggf. organische Lösemittel, ein wasserverdünnbares Polyurethanharz, Aluminiumplättchen, ggf. Farbpigmente, ein Verdickungsmittel und weitere Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfestkörper der Basisbeschichtungszusammensetzung, eines für  $Al^{3+}$ -Ionen geeigneten Komplexbildners enthalten.

Zur näheren Beschreibung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen wird auf die Seiten 5 bis 18 dieser Beschreibung verwiesen.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage; es können aber auch nichtvorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate, wie z. B. Holz, Kunststoffe usw., unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Beschichtung des Basecoat/Clearcoat-Typs überzogen werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

#### Herstellung eines Polyesterharzes

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden 832 Teile Neopentylglykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Dann werden 664 Teile Isophthalsäure zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird unter Rühren so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur  $100^{\circ}C$  und die Reaktionstemperatur  $220^{\circ}C$  nicht übersteigt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 8,5 wird auf  $180^{\circ}C$  abgekühlt, und es werden 384 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Danach wird weiter

verestert, bis eine Säurezahl von 39 erreicht wird. Schließlich wird mit 722 Teilen Butylglykol verdünnt. Es wird eine 70%ige Polyesterharzlösung, die nach Neutralisation mit einem Amin mit Wasser verdünnt werden kann, erhalten.

#### Herstellung einer Polyurethandispersion

225 g eines Polyesters aus Hexandiol-1,6 und Isophthalsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 614 werden zusammen mit 248 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und mit 100 g Dimethylolpropionsäure auf 100°C erhitzt und 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 526 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 480 g Methylethylketon zugegeben. Es wird bei 80°C so lange gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 1,69%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.

Jetzt werden 28,5 g Trimethylolpropan und anschließend 0,4 g Dibutylzinndilaurat zugegeben und 2 h bei 80°C weiter gerührt. Nach Zugabe von 1590 g Methylethylketon wird so lange bei 80°C gehalten, bis die Viskosität, gemessen im DIN-Becher, 65 s beträgt (Probe im Verhältnis 2 : 3 in N-Methylpyrrolidon gelöst).

Nach Zugabe einer Mischung aus 22,4 g Dimethylethanolamin und 2650 g deionisiertem Wasser wird im Vakuum das Methylethylketon abdestilliert, und man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 7,4 und einer Viskosität von 38 s, gemessen im DIN-Becher.

#### Herstellung eines Verdickungsmittels

3,5 Teile eines gereinigten Natrium-Magnesium-Lithium-Schichtsilikats vom Montmorillonit-Typ werden unter starkem Rühren (Dissolver) langsam zu 50 Teilen vollentsalztem Wasser gegeben und 15 min weitergerührt. Danach werden unter starkem Rühren 3,5 Teile eines linearen Polypropylenoxids mit mittlerem Molekulargewicht 900 (OH-Zahl 125) zugegeben und 15 min weitergerührt. Danach erfolgt die Zugabe von 43 Teilen vollentsalztem Wasser; hierauf wird wieder 15 min weitergerührt.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Unter Verwendung der oben beschriebenen Zwischenprodukte werden nach allgemein bekannten Methoden Basisbeschichtungszusammensetzungen hergestellt. Die Zusammensetzung der Basisbeschichtungszusammensetzung ist der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

(Mengenangaben in Gewichts-Teilen)

5	Verdickungsmittel	25
	Cymel 325*)	6
	Polyurethandispersion	30
	Polyesterharz	6
	Butylglykol	8
10	Aluminium-Paste (65% Al)	4
	Dimethylethanolamin ca.	0,2**)
	vollentsalztes Wasser	20,8
		100,0

\*) teilweise methanolverethertes Melamin-Formaldehyd-Harz, Handelsprodukt der Firma Dyno-Cyamid.

\*\*) Der exakte Aminbedarf wird in einem Vorversuch ermittelt. Der Basislack sollte einen pH-Wert zwischen 7,6 und 7,9 haben.

#### Beispiel 2

Es wird — wie in Beispiel 1 beschrieben — eine Basisbeschichtungszusammensetzung aus den in Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen hergestellt. Allerdings wird statt Dimethylethanolamin als Aminkomponente Triethanolamin eingesetzt.

#### Beispiel 3

Es wird — wie in Beispiel 1 beschrieben — eine Basisbeschichtungszusammensetzung aus den in Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen hergestellt. Zusätzlich werden in diese Basisbeschichtungszusammensetzung 0,2 Gewichts-Teile Ethylendiamintetraessigsäurediammoniumsalz (Handelsprodukt der Firma FLUKA, Feinchemikalien-GmbH, Neu-Ulm) eingearbeitet.

Im Vergleich zu Beispiel 1 zeichnet sich Beispiel 3 und besonders Beispiel 2 durch folgende Vorteile aus:

- verbesserte Lagerstabilität in bezug auf
- Stippenbildung (Aluminium-Bindemittel-Agglomerate)
- Filtrerrückstände
- Farbtonverschiebung
- verbesserte Ringleitungsstabilität
- stark verringerte Empfindlichkeit gegenüber  $Al^{3+}$ -Ionen

Die so hergestellten Basisbeschichtungszusammensetzungen werden durch Spritzapplikation auf phosphatisierte Stahlbleche appliziert und nach einer Zwischenablüßzeit von 15 min bei Raumtemperatur (ca. 20°C) wie in der EP-A 89 497 und den US-Patentschriften 44 89 135 sowie 45 58 090 beschrieben mit einem Klarlack überzogen und eingebrannt.

Die mit Beispiel 2 und 3 erhaltenen Lackierungen zeigen — verglichen mit Beispiel 1 — keinerlei Nachteile z. B. in bezug auf metallischen Effekt, Glanz, Vernetzung des Basislackfilms, Haftung und Feuchtigkeitsbeständigkeit.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem
- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung

eine wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, wobei diese Basisbeschichtungszusammensetzung Wasser, ggf. organische Lösemittel, ein wasserverdünnbares Bindemittel, Aluminiumplättchen, ggf. Farbpigmente, ein Verdickungsmittel und weitere Additive enthält,

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

**dadurch gekennzeichnet**, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfestkörper der Basisbeschichtungszusammensetzung, eines Komplexbildners für  $Al^{3+}$ -Ionen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als Komplexbildner Triethanolamin oder Ethylendiamintetraessigsäure, bevorzugt Triethanolamin, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als wasserverdünnbares Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Anteil des wasserverdünnbaren Polyurethanharzes, enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und das Gewichtsverhältnis Melaminharz plus Polyester- und/oder Polyacrylatharz zu Polyurethanharz 4 : 1 bis 1 : 4, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3, beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätzliche Bindemittelkomponente ein blockiertes Polyisocyanat zusammen mit einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz enthält und das Gewichtsverhältnis Polyisocyanat plus Polyester- und/oder Polyacrylatharz zu Polyurethanharz 4 : 1 bis 1 : 4, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, beträgt.

7. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die zur Herstellung der Basisschicht von Zweischichtlackierungen des Basecoat/Clearcoat-Typs geeignet sind und die Wasser, ggf. organische Lösemittel, ein wasserverdünnbares Polyurethanharz als Bindemittel, Aluminiumplättchen, ggf. Farbpigmente, ein Verdickungsmittel und weitere Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfestkörper der Basisbe-

schichtungszusammensetzung, eines Komplexbildners für  $Al^{3+}$ -Ionen enthalten.

8. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexbildner Triethanolamin oder Ethylendiamintetraessigsäure, bevorzugt Triethanolamin, enthalten.

9. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Anteil des wasserverdünnbaren Polyurethanharzes, enthalten.

10. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und das Gewichtsverhältnis Melaminharz plus Polyester und/oder Polyacrylatharz zu Polyurethanharz 4 : 1 bis 1 : 4, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3, beträgt.